



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08J 9/30, C08L 33/02, A61L 15/00, C08F 220/06</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/31971</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>4. September 1997 (04.09.97)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/00962</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>27. Februar 1997 (27.02.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 07 551.3      28. Februar 1996 (28.02.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>HÄHNLE, Hans, Joachim [DE/DE]; Böhlackerstrasse 27, D-67435 Neustadt (DE). WALTER, Manfred [DE/DE]; Hans-Purmann-Allee 18, D-67346 Speyer (DE). TROPSCH, Jürgen [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE). KREMESKÖTTER, Jens [DE/DE]; Gartenstrasse 14, D-67063 Ludwigshafen (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). ANSTOCK, Thomas [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 9, D-67256 Weisenheim (DE).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>KINZEBACH, Werner usw.; Reistötter, Kinzebach &amp; Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: **WATER-ABSORBENT CROSS-LINKED POLYMERS IN FOAM FORM**

(54) Bezeichnung: **WASSERABSORBIERENDE, SCHAUMFÖRMIGE, VERNETZTE POLYMERISATE**

(57) Abstract

The invention concerns water-absorbent cross-linked polymers in foam form which are obtained by: (I) foaming a polymerizable aqueous mixture which comprises: (a) monoethylenically unsaturated monomers which contain acid groups and are neutralized to at least 50 mol %; (b) optionally other monoethylenically unsaturated monomers; (c) cross-linking agents; (d) initiators; (e) between 0.1 and 20 wt % of at least one surfactant; (f) optionally at least one solubilizer; and (g) optionally thickening agents, foam stabilizers, polymerization regulators, fillers and/or cell nucleating agents; foaming occurring by dispersing fine bubbles of a gas which is inert with respect to radicals; and (II) polymerizing the foamed mixture, forming a foam-form hydrogel and optionally adjusting the water content of the foam-form polymer to between 1 and 60 wt %. The invention further concerns a process for preparing these polymers and their use in sanitary articles which are used to absorb body fluids, and in bandaging material for covering wounds.

(57) Zusammenfassung

Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, die erhältlich sind durch: (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind, (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere, (c) Vernetzer, (d) Initiatoren, (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids, (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt; und (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden und im Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LI	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## WASSERABSORBIERENDE, SCHAUMFORMIGE, VERNETZTE, POLYMERISATE

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden eingesetzt werden.

Wasserabsorbierende, vernetzte Polymerisate werden als Superabsorber oder superabsorbierende Polymere bezeichnet, weil sie in der Lage sind, ein Vielfaches ihres Eigengewichtes an wäßrigen Flüssigkeiten unter Ausbildung von Hydrogelen aufzunehmen. In der Praxis werden Superabsorber beispielsweise in Windeln zur Absorption von Urin eingesetzt. Die Superabsorber haben die Eigenschaft, die absorbierte Flüssigkeit auch unter mechanischer Belastung zurückzuhalten.

Um die anwendungstechnischen Eigenschaften von Superabsorbern zu variieren, sind zwei unterschiedliche Typen von Schäumen bekannt, (1) Mischungen, die Superabsorber in einer geschäumten Matrix enthalten, und (2) Schäume, die aus einem superabsorbierenden Material bestehen.

Ein unter die Kategorie (1) fallender Schaum wird beispielsweise aus einer Mischung hergestellt, die einerseits Komponenten für die Bildung eines Polyurethanschaums und andererseits polymerisierbare Monomere, einen Vernetzer und einen Polymerisationsinitiator zur Herstellung eines Superabsorbers enthält. Aus einer solchen Mischung wird in einer Polykondensationsreaktion aus den Polyurethankomponenten der Schaum gebildet, der den durch Polymerisation der Monomeren entstehenden Superabsorber in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes enthält, vgl. US-A-4 725 628, US-A-4 725 629 und US-A-4 731 391.

Aus der US-A-4 985 467 ist ein Polyurethanschaum bekannt, der einen Superabsorber chemisch gebunden enthält. Außerdem sind Kombinationen von Latex-Schäumen bekannt, in die nach dem Schäumprozeß superabsorbierende, feinteilige Materialien eingearbeitet werden, vgl. EP-A-427 219 und US-A-4 990 541.

Zu der Kategorie (2) von Schäumen gehören beispielsweise solche Produkte, die dadurch erhalten werden, daß man einen vorgefertigten Superabsorber in einem Extruder mit einer Polyhydroxyverbin-

5        dung und einem Treibmittel bei erhöhter Temperatur mischt. Beim Auspressen der Mischung aus dem Extruder bildet sich der Schaum. Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der US-A-4 394 930, US-A-4 415 388 und GB-A-2 136 813 beschrieben.

10        Aus US-A-4 529 739 und US-A-4 649 154 sind Verfahren zur Herstellung von Schäumen bekannt, wobei man ein wasserqueillbares, COOH-Gruppen tragendes Material mit einem Treibmittel aufschäumt, das in einer Neutralisierungsreaktion mit den COOH-Gruppen des Polymeren das Treibgas freisetzt.

15        Gemäß den Angaben in der WO-A-94/22502 werden superabsorbierende Schäume auf Basis von vernetzten, teilweise neutralisierten Polycarboxylaten dadurch hergestellt, daß man eine Monomermischung mit einem in Wasser unlöslichen Treibmittel schäumt, das einen Siedepunkt unterhalb von 50°C hat, und den Schaum praktisch gleichzeitig mit dem Schäumen auspolymerisiert.

20        Aus der EP-A-04 21 264 ist die Herstellung schaumartiger Superabsorber bekannt, wobei man eine wäßrige Monomermischung, die eine Ölphase emulgiert enthält, polymerisiert. Das Öl wirkt hierbei als Platzhalter für die späteren Poren des Schaums und wird nach beendeter Polymerisation beim Trocknen des schaumförmigen Materials durch Verdampfen entfernt.

25        Aus der WO-A-88/09801 ist bekannt, daß man hydrophile Polymere, z.B. Polynatriumacrylat in Gegenwart von Vernetzern wie Polyepoxiden und Treibmitteln durch Erwärmen zu einem schaumförmigen Superabsorber verarbeiten kann.

30        Zur Herstellung schaumförmiger Superabsorber ist außerdem eine Arbeitsweise bekannt, bei der man Carbonate, Hydrogencarbonate oder Kohlendioxid als Treibmittel zu einer Mischung aus Carboxylgruppen tragenden Monomeren, Vernetzungsmittel und Polymerisationsinitiator zusetzt, wobei zeitgleich mit der Zugabe des Treibmittels oder kurz darauf die Polymerisation der Monomeren gestartet wird. Der Superabsorber erhält durch das bei der Neutralisationsreaktion gebildete Kohlendioxid eine Schaumstruktur, vgl. EP-A-2 954 438 und US-A-4 808 637. Nachdem aus der WO-A-95/02002  
40        bekannten Verfahren wird ein schaumförmiger Superabsorber im Anschluß an die Herstellung mit einer und mehreren zur nachträglichen Oberflächenvernetzung reaktionsfähigen Verbindungen versetzt und auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt.

45        Bei den oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Schäumen erfolgt die Bildung des Schaums und die Polymerisation entweder synchron oder nur unwesentlich zeitlich

versetzt. Die noch nicht auspolymerisierten Schäume haben nur eine geringe Standzeit, meistens beträgt sie nur wenige Minuten. Nachteilig bei den oben angegebenen Verfahren ist beispielsweise der Einsatz größerer Treibmittelmengen, insbesondere der Einsatz  
5 von FCKW im Fall der WO-A-94/22502.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schaumförmige Superabsorber zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung  
10 schaumförmiger Superabsorber aufzuzeigen.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, die erhältlich sind durch

15

(I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die

(a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,

20

(b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,

(c) Vernetzer,

25

(d) Initiatoren,

(e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,

30

(f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und

(g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner

35

enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt, und

(II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Einstellen des Wassergehalts des Polymerisats auf 1 bis 60 Gew.-%.

40

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, wobei man eine polymerisierbare wäßrige Mischung aus

45

- (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,
- (b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) Vernetzer,
- (d) Initiatoren,
- (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,
- (f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und
- (g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern

in einer ersten Verfahrensstufe durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases schäumt und den so erhaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels polymerisiert und gegebenenfalls den Wassergehalt des schaumförmigen Hydrogels auf 1 bis 60 Gew.-% einstellt.

- Erfindungsgemäß wird eine polymerisierbare wäßrige Mischung zu einem Schaum verarbeitet, der verarbeitungsstabil ist und beliebig geformt werden kann. Die polymerisierbare wäßrige Mischung enthält als Komponenten (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind. Solche Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>25</sub>-Carbonsäuren oder Anhydride, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphorsäure, Allylphosphonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander bei der Herstellung der superabsorbierenden Schäume eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen

dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

- 5 Die Monomeren sind zu mindestens zu 50 Mol-% neutralisiert. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Zur Neutralisation setzt man vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge ein. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, 10 Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Die Säuregruppen der Monomeren werden vorzugsweise zu mindestens 65 Mol-% neutralisiert.
- 15 Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Monomere der Gruppe (b) enthalten. Hierunter sollen andere monoethylenisch ungesättigte Monomere verstanden werden, die mit den Monomeren (a) und (c) copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch 20 ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimida- 25 zoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, 30 Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Estern werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (b) sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis 35 C<sub>4</sub>-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure 40 oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäuremonomethylester und Hydroxyalkylester der genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmeth- 45 acrylat, N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis

25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen ( $M_N$ ) der Polyalkylen-  
5 glykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere der Gruppe (b) sind alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol. Die Monomeren der Gruppe (b) können auch in Mischung bei der Copolymerisation mit den anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinyl-  
10 acetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

Die Monomeren der Gruppe (c) haben mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Beispiele für solche Monomere, die bei Polymerisationsreaktionen üblicherweise als Vernetzer eingesetzt  
15 werden, sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantri-  
acrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat,  
20 Propylenglykoldiacrylat, Butandiolldiacrylat, Hexandiolldiacrylat, Hexandiolldimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin,  
25 Tetrallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandiolldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche  
30 Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder  
35 Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.

40 Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Carboxylgruppen oder  
45 Sulfonsäuregruppen der Monomeren (a) zu reagieren. Geeignete



funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen.

- Als Vernetzer kommen außerdem solche Verbindungen in Betracht,  
5 die mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die mit Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen der eingesetzten Monomeren der Gruppe (a) reagieren können. Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Iso-
- 10 cyanat-, Ester-, Amide- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylen-
- 15 oxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglyci-
- 20 dylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylen-dithylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und  $\alpha$ -Methylfluorhy-
- 25 drin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und
- 30 Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

- Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für
- 35 solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt.

- 40 Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Poly-
- 45 ethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt, von denen der eine wasserlöslich und der andere wasserunlöslich ist. Der hydrophile Vernetzer, der in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung löslich ist, bewirkt in konventioneller Weise eine relativ gleichmäßige Vernetzung des entstehenden Polymeren, wie es bei der Herstellung eines Superabsorbers üblich ist. Der hydrophobe Vernetzer, der in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung unlöslich bzw. darin nur begrenzt löslich ist, reichert sich in der Tensidgrenzschicht zwischen der Gasphase und der polymerisierbaren wäßrigen Phase an. Dadurch wird bei der nachfolgenden Polymerisation die Oberfläche des Schaums stärker vernetzt als der innere Teil des Superabsorberhydrogels. Man erhält dadurch einen Kern-Schale-Aufbau des Schaums unmittelbar bei der Herstellung des Superabsorberschaums. Eine solche starke oberflächliche Vernetzung eines Superabsorberschaums ist bei den bekannten Herstellungsverfahren des Standes der Technik nur dadurch möglich, daß man einen bereits gebildeten schaumförmigen Superabsorber nachträglich oberflächlich vernetzt. Für diese Nachvernetzung ist bei konventioneller Arbeitsweise ein eigener Prozeßschritt notwendig, der bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung entfallen kann.

Erfindungsgemäße Produkte mit einem Kern-Schale-Aufbau zeigen gegenüber homogen vernetzten Proben hinsichtlich der Aufnahme- geschwindigkeit, Verteilungswirkung und Gelstabilität deutlich verbesserte Eigenschaften. Mit Ausnahme polyvalenter Metallionen sind alle oben beschriebenen wasserunlöslichen Vernetzer, die den unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden können, geeignet, um Schäume mit einem Kern-Schale-Aufbau herzustellen, d.h. Schäume, bei denen die gesamte Oberfläche stärker vernetzt ist als die darunter liegende Schicht, die oben als Kernschicht bezeichnet wurde. Besonders bevorzugte hydrophobe Vernetzer sind Diacrylate oder Dimethacrylate oder Divinylether von Alkandiolen mit 2 bis 25 C-Atomen (verzweigt, linear, mit beliebiger Anordnung der OH-Gruppen) wie z.B. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 1,9-Nonandiol oder 1,2-Dodecandiol, Di-, Tri- oder Polypropylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinylbenzol, Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether und Bisglycidylether der oben aufgeführten Alkandiole.

Geeignete hydrophile Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 200 bis 4000, Divinylharnstoff, Triallylamin, Diacrylate oder Dimethacrylate von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder

Polyols oder das Triacrylat eines Additionsprodukts von 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin und Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols.

5

Die Monomeren der Gruppe (a) sind in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beispielsweise in Mengen von 10 bis 80 und vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% enthalten. Die Monomeren der Gruppe (b) werden nur gegebenenfalls zur Modifizierung der Superabsor-

- 10 berschäume eingesetzt und können in Mengen bis zu 50, vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthalten sein. Die Vernetzer (c) sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 5 und vorzugsweise von 0,01 und 2 Gew.-% vorhanden.

15

Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der

- 20 Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden.

25

Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redox-

- 30 katalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxydisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneoheptanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butyl-
- 40 per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-
- 45 per-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösli-

- che Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.
- 10 Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thio-
- 15 sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxy-lat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren
- 20 verwendet man beispielsweise  $3 \cdot 10^{-6}$  bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.
- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher
- 25 Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte  $\alpha$ -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate,
- 30 Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azido-
- 35 naphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und
- 40 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.
- 45 Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten als Komponente (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids. Die Tenside sind für die Herstellung und die Stabilisierung des Schaums von

- entscheidender Bedeutung. Man kann anionische, kationische oder nichtionische Tenside oder Tensidmischungen verwenden, die miteinander verträglich sind. Man kann niedermolekulare oder auch polymere Tenside einsetzen, wobei sich Kombinationen unterschiedlicher oder auch gleichartiger Typen von Tensiden als vorteilhaft herausgestellt haben. Nichtionische Tenside sind beispielsweise Additionsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole, Amine, Phenole, Naphthole oder Carbonsäuren. Vorteilhaft setzt man als Tenside Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole ein, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten. Die Additionsprodukte enthalten die Alkylenoxid-Einheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung. Beispiele für nichtionische Tenside sind die Additionsprodukte von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol, Umsetzungsprodukte von 9 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol und Additionsprodukte von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside bestehen aus Umsetzungsprodukten von Oxoalkoholen oder Ziegler-Alkoholen mit 5 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, insbesondere mit 7 Mol Ethylenoxid. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside werden durch Ethoxylierung von Rizinusöl erhalten. Pro Mol Rizinusöl werden beispielsweise 12 bis 80 Mol Ethylenoxid angelagert. Weitere handelsübliche Produkte sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 18 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol, die Additionsprodukte von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols, oder die Umsetzungsprodukte von 7 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Phenolalkoxylate wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, das mit 9 Mol Ethylenoxid umgesetzt ist, oder Methylether von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohols und 7,5 Mol Ethylenoxid.
- Die oben beschriebenen nichtionischen Tenside können beispielsweise durch Veresterung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Schwefelsäurehalbester überführt werden. Die Schwefelsäurehalbester werden in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäure oder von Alkylphenolethersulfaten. Produkte der genannten Art sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind das Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesters eines mit 106 Mol Ethylenoxid umgesetzten C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohols, das Triethanolaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz

- von Alkylphenolethersulfaten und das Natriumsalz des Schwefelsäurehalbesters eines Umsetzungsprodukts von 106 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol handelsübliche anionische Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Schwefelsäurehalbesten von
- 5 C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkoholen, Paraffinsulfonsäuren wie C<sub>15</sub>-Alkylsulfonat, alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure und Di-n-butyl-naphthalinsulfonsäure sowie Fettalkoholphosphate wie C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub>-Fettalkoholphosphat. Die polymerisierbare wäßrige Mischung
- 10 kann Kombinationen aus einem nichtionischen Tensid und einem anionischen Tensid oder Kombinationen aus nichtionischen Tensiden oder Kombinationen aus anionischen Tensiden enthalten. Auch kationische Tenside sind geeignet. Beispiele hierfür sind die mit Dimethylsulfat quaternierten Umsetzungsprodukte von 6,5 Mol
- 15 Ethylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und mit Dimethylsulfat quaternierter Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als kationisches Tensid eingesetzt wird.
- 20 Der Tensidgehalt der polymerisierbaren wäßrigen Mischung beträgt 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. In den meisten Fällen weisen die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen einen Tensidgehalt von 1,5 bis 6 Gew.-% auf.
- 25 Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen können als Komponente (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler enthalten. Hierunter sollen mit Wasser mischbare organische Lösemittel verstanden werden, z.B. Alkohole, Glykole, Polyethylenglykole bzw. davon abgeleitete Monoether, wobei die Monoether keine Doppelbin-
- 30 dungen im Molekül enthalten. Geeignete Ether sind Methylglykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Methylthiodiglykol, Butyltriglykol, 3-Ethoxy-1-propanol und Glycerinmonomethylether.

- Die polymerisierbaren wäßrigen Mischungen enthalten 0 bis
- 35 50 Gew.-% mindestens eines Lösevermittlers. Falls Lösevermittler eingesetzt werden, beträgt ihr Gehalt in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorzugsweise bis 25 Gew.-%.

- Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe
- 40 und Zellkeimbildner enthalten. Verdicker werden beispielsweise zur Optimierung der Schaumstruktur und zur Verbesserung der Schaumstabilität eingesetzt. Man erreicht damit, daß der Schaum während der Polymerisation nur geringfügig schrumpft. Als Verdickungsmittel kommen alle hierfür bekannten natürlichen und synthetischen Polymeren in Betracht, die die Viskosität eines wäßrigen Systems stark erhöhen. Hierbei kann es sich um wasserquellbare
- 45

## 13

- oder wasserlösliche synthetische und natürliche Polymere handeln. Als Verdicker sind auch pulverförmige Superabsorber geeignet. Eine ausführliche Übersicht über Verdicker findet man beispielsweise in den Veröffentlichungen von R.Y. Lochhead und W.R. Fron, 5 *Cosmetics&Toileteris*, 108, 95-135 (Mai 1993) und M.T. Clarke, "Rheological Additives" in D. Laba (ed.) "Rheological Properties of Cosmetics and Toiletris", *Cosmetic Science and Technology Series*, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993.
- 10 Als Verdicker in Betracht kommende wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische Polymere sind beispielsweise hochmolekulare Polymerisate der oben unter (a) beschriebenen Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren. Solche Verdicker sind beispielsweise hochmolekulare Homopolymerisate von 15 Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder geringfügig vernetzte Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einer Verbindung, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthält, z.B. Butandiololdiacrylat. Außerdem eignen sich hochmolekulare Polymerisate von Acrylamid und Methacrylamid oder 20 Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid mit Molmassen von mehr als 1 Million. Solche Copolymerisate sind als Verdickungsmittel bekannt. Auch hochmolekulare Polyethylenglykole oder Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol sowie hochmolekulare Polysaccharide wie Stärke, Guarkernmehl, Johannisbrot- 25 kernmehl oder Derivate von Naturstoffen wie Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Cellulose Mischether sind bekannte Verdicker. Eine weitere Gruppe von Verdickern sind wasserunlösliche Produkte, wie feinteiliges Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäuren, 30 Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, Zeolithe, Titandioxid, Cellulosepulver, oder andere von Superabsorbieren verschiedene feinteilige Pulver von vernetzten Polymerisaten. Die polymerisierbaren wässrigen Mischungen können die Verdicker in Mengen bis zu 30 Gew.-% enthalten. Falls solche Verdickungsmittel überhaupt eingesetzt werden, sind sie in Mengen 35 von 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% in der polymerisierbaren wässrigen Mischung enthalten.

Um die Schaumstruktur zu optimieren, kann man gegebenenfalls

- 40 Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen im Molekül zu der wässrigen Reaktionsmischung zusetzen. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan, Decan und Dodecan. Die in Betracht kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe können geradkettig, verzweigt oder zy- 45 klisch sein und haben eine Siedetemperatur, die oberhalb der Temperatur der wässrigen Mischung während des Schäumens liegt. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhöhen die Standzeit der noch

nicht polymerisierten geschäumten wäßrigen Reaktionsmischung. Dadurch wird das Handling der noch nicht polymerisierten Schäume erleichtert und die Prozeßsicherheit erhöht. Die Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare wäßrige Mischung eingesetzt. Im Fall ihres Einsatzes betragen die bevorzugt in der wäßrigen Mischung vorliegenden Mengen 0,1 bis 5 Gew.-%.

Um die Eigenschaften der Superabsorber zu variieren, beispielsweise die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität von Wasser, kann es von Vorteil sein, der wäßrigen Reaktionsmischung einen Polymerisationsregler oder eine Mischung mehrerer Polymerisationsregler zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Ameisensäure, Thioverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Thioglykolsäure oder Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, Morpholin oder Piperidin. Die Mengen an Polymerisationsregler können bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, betragen. Falls Polymerisationsregler eingesetzt werden, verwendet man vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

Die unter (g) angegebenen fakultativ zu verwendenden Bestandteile können einzeln, oder in Mischung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate eingesetzt werden. Man kann jedoch auch in Abwesenheit von Verdickern, Schaumstabilisatoren, Füllstoffe, Zellkeimbildner und Polymerisationsreglern arbeiten.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten wird in einer ersten Verfahrensstufe die oben beschriebene polymerisierbare wäßrige Mischung geschäumt. Zu diesem Zweck wird in der wäßrigen Monomernphase ein gegenüber Radikalen inertes Gas in Form von feinen Blasen in der Art dispergiert, daß sich ein Schaum bildet. Das Eintragen von Gasblasen in die Monomermischung gelingt beispielsweise mit Hilfe von Schlag-, Schüttel-, Rühr- oder Peitschvorrichtungen. Ferner ist es möglich solche Schäume dadurch herzustellen, daß Gase aus einer flüssigkeitsbedeckten Öffnung ausströmen oder durch das Ausnutzen von Turbulenzerscheinungen in Strömungen. Schließlich kann auch die Ausbildung von Lamellen an Drähten oder Sieben für diesen Zweck genutzt werden. Diese unterschiedlichen Methoden können auch gegebenenfalls miteinander kombiniert werden. Als gegenüber Radikalen inerte Gase eignen sich beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Neon und Argon. Vorzugsweise verwendet man Stickstoff.



Die Herstellung des Schaums erfolgt erfindungsgemäß getrennt von der Polymerisation. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann beispielsweise in technischen Apparaturen geschäumt werden, die für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Schäumen bekannt sind, vgl. Frisch und Saunders, Polymeric Foams Part II, S. 679 ff (1973). Das Schäumen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung kann im Labor im einfachsten Fall in einer konventionellen Küchenmaschine erfolgen, die mit Schneebesen bestückt ist. Die Schlagschaumerzeugung wird vorzugsweise in einer Inertgas-atmosphäre durchgeführt. Als Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid verwendbar. Zur Herstellung des Schaums werden alle Komponenten der Reaktionsmischung vereinigt. Zweckmäßigerweise geht man dabei so vor, daß zunächst alle wasserlöslichen Komponenten in Wasser gelöst werden und daß man erst danach die wasserunlöslichen Stoffe zusetzt. Je nach verwendetem Verfahren der Schlagschaumerzeugung und in Abhängigkeit von dem in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung enthaltenen Initiator kann es auch von Vorteil sein, den Initiator erst am Ende des Aufschlagprozesses der Mischung zuzusetzen. Die Konsistenz der Schlagschäume kann in einem weiteren Bereich variiert werden. So ist es möglich, leichte fließfähige Schlagschäume oder aber steife, schnittfeste Schäume herzustellen. Ebenso kann man die mittlere Größe der Gasblasen, ihre Größenverteilung und ihre Anordnung in der Flüssigkeitsmatrix durch die Auswahl der Tenside, der Lösevermittler, Verdicker und Schaumstabilisatoren, Zellkeimbildner, der Temperatur und der Aufschlagtechnik in einem weiten Bereich variieren, so daß man in einfacher Weise Dichte, Offen-zelligkeit oder Wandstärke des Matrixmaterials einstellen kann. Die Temperaturen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung liegen während des Schäumvorgangs in dem Bereich von -10 bis 100, vorzugsweise 0 bis +50°C. In jedem Falle werden bei der Schaumerzeugung Temperaturen angewandt, die unterhalb des Siedepunkts von Bestandteilen der polymerisierbaren wäßrigen Mischung liegen. Die Schaumerzeugung kann auch unter erhöhtem Druck erfolgen, z.B. bei 1,5 bis 25 bar. Bevorzugt wird jedoch unter Atmosphärendruck gearbeitet.

Gegenüber den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von schaumförmigen Superabsorbern ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Herstellung solcher Schäume darin zu sehen, daß man in der ersten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geschäumte, polymerisierbare wäßrige Mischungen erhält, die über einen längeren Zeitraum, z.B. bis zu 6 Stunden stabil sind, so daß sie beispielsweise problemlos gehandhabt werden können. Die noch nicht polymerisierten schaumförmigen Mischungen können beispielsweise für die nachfolgende Polymerisation in eine geeignete Form gebracht werden, um die für eine bestimmte Anwendung

gewünschten Formkörper herzustellen. Der bei der Formgebung der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung möglicherweise anfallende Abfallschaum kann ohne weiteres in den Prozeß zurückgeführt werden. Das geschäumte polymerisierbare Material kann  
5 beispielsweise in der gewünschten Stärke auf ein temporäres Trägermaterial, das vorteilhafterweise mit einer Antihaftbeschichtung ausgestattet ist, aufgetragen werden. Man kann beispielsweise den Schaum auf eine Unterlage aufrakeln. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die polymerisierbare schaumförmige wäßrige Mischung in Formen einzufüllen, die ebenfalls antihaftbeschichtet sind und den Schaum darin auszupolymerisieren.  
10

Da die geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung eine lange Standzeit aufweist, eignet sich diese Mischung auch für die Herstellung von Verbundmaterialien. So kann beispielsweise der nach  
15 der Schlagschaumerzeugung hergestellte polymerisierbare Schaum auf ein permanentes Trägermaterial aufgebracht werden, z.B. Folien aus Polymeren (z.B. Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid) oder Metallen, Vliesen, Fluff, Tissues, Gewebe,  
20 natürliche oder synthetische Fasern, oder auf andere Schäume. Bei der Herstellung von Verbundmaterialien kann es unter Umständen auch vorteilhaft sein, den polymerisierbaren Schaum in Gestalt von bestimmten Strukturen oder in unterschiedlicher Schichtdicke auf ein Trägermaterial aufzubringen. Es ist jedoch auch möglich,  
25 den polymerisierbaren Schaum auf Fluff-Schichten aufzutragen und sie so zu imprägnieren, daß der Fluff nach der Polymerisation integraler Bestandteil des Schaums ist. Die in der ersten Verfahrensstufe erhältliche geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung kann auch zu großen Blöcken geformt und polymerisiert  
30 werden. Die Blöcke können nach der Polymerisation zu kleineren Formkörpern geschnitten oder gesägt werden. Man kann auch sandwichartige Strukturen herstellen, indem man eine geschäumte polymerisierbare wäßrige Mischung auf eine Unterlage aufträgt, die schaumförmige Schicht mit einer Folie, Vliesen, Tissues, Geweben,  
35 Fasern oder anderen Schäumen gegebenenfalls aus einem anderen Material als die zunächst verwendete Unterlage abdeckt und wiederum Schaum aufträgt und gegebenenfalls mit einer weiteren Folie, Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Schäumen abdeckt. Der Verbund wird dann in der zweiten Verfahrensstufe der  
40 Polymerisation unterworfen. Man kann jedoch auch sandwichartige Strukturen mit weiteren Schaumschichten herstellen.

In der zweiten Stufe des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen superabsorbierenden Schäume erfolgt die  
45 Polymerisation der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung. Die Polymerisation kann je nach verwendetem Initiator durch Temperaturerhöhung, durch Lichteinwirkung, durch Bestrahlen

mit Elektronenstrahlen oder auch durch Temperaturerhöhung und Lichteinwirkung erfolgen. Um die Temperatur der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung zu erhöhen, kann man alle in der Technik üblichen Verfahren anwenden, beispielsweise den Schaum mit heizbaren Platten in Kontakt bringen, Einwirkung von Infrarotbestrahlung auf den polymerisierbaren Schaum oder Beheizen mit Hilfe von Mikrowellen. Erfindungsgemäße Schaumschichten mit einer Schichtdicke von bis zu etwa 1 Millimeter stellt man beispielsweise durch einseitiges Erwärmen oder insbesondere durch einseitiges Bestrahlen her. Falls dickere Schichten eines Schaums hergestellt werden sollen, z.B. Schäume mit Dicken von mehreren Zentimetern, ist die Erwärmung des polymerisierbaren geschäumten Materials mit Hilfe einer Mikrowelle besonders vorteilhaft, weil auf diesem Wege eine relativ gleichmäßige Erwärmung erreicht werden kann. Die Polymerisation erfolgt dabei beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180, vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 100°C.

Schaumschichten von mittleren Schichtdicken, d.h. mit einer Dicke im Bereich von etwa 1 Millimeter bis etwa 2 Zentimeter, wie z.B. von etwa 2 Millimeter bis etwa 1 Zentimeter, stellt man vorzugsweise in folgender Weise her: Anstatt die Polymerisation nur einflächig zu initiieren, bewirkt man eine beidflächige Initiierung, indem man eine Schicht der erfindungsgemäß geschäumten Masse einer beidflächigen Wärmebehandlung und/oder Bestrahlung mit Licht aussetzt. Die Behandlung beider Flächen der Schaumschicht kann erfindungsgemäß synchron oder in beliebiger zeitlicher Reihenfolge asynchron oder zeitlich versetzt erfolgen. Man kann beispielsweise die Wärmebehandlung beider Teilflächen einer Schaumschicht gleichzeitig oder zeitlich versetzt einmalig oder mehrmals pro Teilfläche durchführen. Ebenso kann man bei der Bestrahlung mit Licht verfahren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, jede Teilfläche sowohl mit Wärme als auch mit Licht zu behandeln, wobei Wärme und Licht gleichzeitig oder in beliebiger Abfolge, einmalig oder mehrfach auf die gleiche Teilfläche der Schaumschicht einwirken können. Am zweckmäßigsten ist jedoch gewöhnlich die einmalige Anwendung von Wärme und/oder Licht je Teilfläche der Schaumschicht.

Da die Wärmebehandlung zweckmäßigerweise durch Kontaktheizung erfolgt und das dafür verwendete Trägermaterial gewöhnlich lichtundurchlässig ist, wird die beidseitige Polymerisationsinitiation am zweckmäßigsten durch Kontaktheizen einer Teilfläche und, beispielsweise simultanes, Bestrahlen der gegenüberliegenden Teilfläche durchgeführt. Diese Verfahrensvariante sowie das beidsei-

tige Kontaktheizern eignen sich insbesondere zur Herstellung von Verbundmaterialien.

Die Wärmebehandlung erfolgt bei der beidflächigen Polymerisationsinitiation gewöhnlich in einem Bereich von etwa 50 bis etwa 200°C, vorzugsweise bei etwa 80 bis etwa 160°C. Typische Kontaktzeiten liegen dabei bei etwa 0,5 bis etwa 25 Minuten je Teilfläche der Schaumschicht, vorzugsweise bei etwa 2 bis etwa 15 Minuten. Zur Bestrahlung verwendet man vorzugsweise Licht aus dem UV/VIS-Bereich, d.h. Licht aus dem ultravioletten oder sichtbaren Bereich des Spektrums, wie z.B. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von etwa größer 200 nm bis etwa 750 nm, beispielsweise etwa 250 nm bis etwa 700 nm, wie etwa UV-A-Strahlung der Wellenlänge 315 bis 400 nm. Die Dauer der Bestrahlung kann ebenfalls im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 25 Minuten, vorzugsweise bei etwa 1 bis 10 Minuten, je Teilfläche der Schaumschicht liegen.

Bei kombinierter Wärmebehandlung und Bestrahlung derselben oder gegenüberliegender Teilflächen der Schaumschicht können die jeweilige Dauer von Wärmebehandlung und Bestrahlung gleich oder verschieden sein. In Abhängigkeit von Zusammensetzung und Dicke der Schaumschicht, Art und Menge der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, Intensität und Wellenlänge des Lichts sowie Temperatur der Kontaktheizvorrichtung und anderer Kriterien kann es aber von Vorteil sein, Wärmebehandlung und Bestrahlung über unterschiedlich lange Zeitintervalle durchzuführen. Die gewählten Zeitintervalle können z.B. zeitlich aufeinander folgen. Beispielsweise kann auf eine z.B. 3-minütige Erwärmung der ersten Teilfläche eine z.B. 2-minütige Bestrahlung der gegenüberliegenden zweiten Teilfläche folgen. Daran kann sich gegebenenfalls eine z.B. 2-minütige Wärmebehandlung der ersten und/oder der zweiten Teilfläche anschließen. Diesen Behandlungsrhythmus kann man gegebenenfalls unter Beibehaltung oder Veränderung der gewählten Zeitintervalle einmal oder mehrfach wiederholen. Die gewählten Zeitintervalle können sich aber auch überlappen. Beispielsweise kann man dabei die Bestrahlung nur über einen Teil des Wärmebehandlungsintervalls aufrechterhalten. So kann man beispielsweise die erste Teilfläche der Schaumschicht z.B. 2 Minuten erhitzen und anschließend z.B. weitere 4 Minuten erhitzen und synchron dazu die gegenüberliegende Fläche 4 Minuten bestrahlen. Ebenso ist es vorstellbar, die beiden Teilflächen zunächst z.B. 3 Minuten synchron zu erhitzen bzw. zu bestrahlen und anschließend die Wärmebehandlung der einen Teilfläche z.B. 2 Minuten fortzusetzen, nachdem man die Bestrahlung der anderen Teilfläche beendet hat. Auch diese Behandlungsrhythmen kann man gegebenenfalls

unter Beibehaltung oder Veränderung der gewählten Zeitintervalle einmal oder mehrfach wiederholen.

Bei Initiierung der Polymerisation durch Lichteinwirkung auf das  
5 geschäumte polymerisierbare Material kann man alle konventionel-  
len Belichtersysteme anwenden, sofern ihr Emissionsspektrum an  
den eingesetzten Photoinitiator adaptiert ist. Bei einem Start  
der Polymerisation durch Belichten wird vorteilhaft eine Kombina-  
tion eines Photoinitiators eines thermischen Initiators oder/und  
10 aber ein Photoinitiator eingesetzt, der auch als thermischer Ini-  
tiator wirken kann, z.B. Azoinitiatoren. Da sich der Schaum wäh-  
rend der Polymerisation durch die hohe Polymerisationswärme stark  
erwärmt, wird auf diese Weise ein besonders schneller und effek-  
tiver Ablauf der Polymerisationsreaktion erreicht. Bei der  
15 Initiierung durch Lichteinwirkung liegt die Polymerisationstempe-  
ratur in dem Bereich von 0 bis 150, vorzugsweise 10 bis 100°C.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist  
darin zu sehen, daß die Polymerisation unter weitgehendem Erhalt  
20 der Struktur der geschäumten polymerisierbaren wäßrigen Mischung  
abläuft, d.h. der polymerisierbare Schaum verändert während der  
Polymerisation sein Volumen nur unwesentlich. Die Polymerisati-  
onsreaktion wird durch die Starttemperatur, die Initiierungstech-  
nik oder die Wärmeabfuhr beeinflußt. Die Polymerisationstempla-  
25 tur wird vorzugsweise dahingehend kontrolliert, daß ein Sieden  
der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vermieden wird. Mit fort-  
schreitender Polymerisation tritt eine Verfestigung des Schaums  
infolge zunehmender Gelbildung ein. Nach Beendigung der Polymeri-  
sation liegt ein schaumförmiges Hydrogel vor, das einen Wasserge-  
30 halt von 30 bis 80 Gew.-% hat. Der Schaum hat zumindest teilweise  
eine offenzellige Struktur. Für die Anwendung des Schaums als  
Superabsorber ist eine Restfeuchte von 1 bis 60, vorzugsweise 15  
bis 35 Gew.-% wünschenswert. Das bei der Polymerisation an-  
fallende schaumförmige Hydrogel wird daher meistens getrocknet.  
35 Um einen flexiblen Schaum zu erhalten, muß der Schaum eine ge-  
wisse Restfeuchte aufweisen. Der Wassergehalt hängt stark von der  
Dichte des erzeugten Schaums ab. Je höher die Dichte ist, desto  
mehr Restfeuchte ist einzustellen. Daher kann eine Obergrenze von  
35 bis 60 Gew.-% Wasser durchaus sinnvoll sein. Wird ein Ansatz  
40 mit sehr hohem Festgehalt polymerisiert, der einen Schaum mit  
einer sehr hohen Dichte ergibt, kann es sogar notwendig sein,  
nach der Polymerisation den Schaum weiter anzufeuchten, um die  
notwendige Flexibilität zu erhalten.

45 Der Schaum kann mit Hilfe konventioneller Techniken getrocknet  
werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einem heißen Gasstrom,  
durch Anlegen von Vakuum, durch Infrarotbestrahlung oder durch

Erhitzen mit Mikrowellenstrahlung. Die Mikrowellenstrahlung erweist sich auch hier wiederum beim Trocknen von großvolumigen Formkörpern als vorteilhaft.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man einen überwiegend oder zumindest teilweise offenzelligen Superabsorberschaum, der in vollständig getrocknetem Zustand relativ hart und spröde ist. Für viele Anwendungen werden jedoch Schäume verlangt, die flexibel sind. Der zunächst erhaltene relativ harte und spröde Schaum  
10 kann jedoch flexibilisiert werden. Dies kann mit Hilfe von externen Weichmachern oder durch eine interne Flexibilisierung geschehen.

- Externe Weichmacher sind Komponenten, die zusätzlich zu den  
15 gelbildenden Komponenten entweder der Reaktionsmischung vor dem Verschäumen zugesetzt werden, oder die nachträglich auf den Schaum aufgetragen werden. Als Weichmacher kommen beispielsweise hydrophile und hygroskopische Substanzen in Betracht. Eine externe Flexibilisierung wird in erster Linie durch das gezielte  
20 Einstellen eines bestimmten Restwassergehalts erreicht. Weiterhin kann die Flexibilisierung durch den Einsatz von beispielsweise Polyolen wie Glycerin, Polyalkylenglykolen wie Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, oder kationischen Tensiden verbessert werden. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise  
25 mit Dimethylsulfat quaternierte Umsetzungsprodukte von 1 Mol Oleylamin mit 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und Ethanolaminester langkettiger Fettsäuren wie Stearinsäurediethanolaminester, Stearinsäuremonoethanolaminester und  
30 Stearinsäuretriethanolaminester, der bevorzugt als externer Weichmacher eingesetzt wird.

- Unter interner Flexibilisierung des Schaums wird der Einsatz von weichmachenden Komponenten verstanden, die in die Gelstruktur  
35 eingebaut werden. Hierbei kann es sich um Substanzen handeln, die selbst ungesättigte Gruppen tragen und bei der Polymerisation als Monomere (b) in der polymerisierbaren wäßrigen Mischung vorliegen und mit in die Gelstruktur eingebaut werden oder daß sie mit dem gelbildenden Material reagieren. Der interne Weichmacher soll  
40 eine Erniedrigung der Glasstemperatur des Polymeren bewirken, das den Superabsorber darstellt. Als interne Weichmacher sind beispielsweise Olefine, Ester aus ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>30</sub>-Alkoholen oder Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykolmonoester von mono-  
45 ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren geeignet. Zur internen Flexibilisierung eignen sich diejenigen Monomeren (b), die die Glasstemperatur der entstehenden Copolymerisate mit den

Monomeren (a) herabsetzen, z.B. Vinylester von mindestens 4 C-Atome enthaltenden gesättigten Carbonsäuren, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, Vinyl lactame und alkyl-substituierte Styrole wie Ethylstyrol.

5

Wie oben bereits angegeben wurde, kann eine inhomogene Vernetzungsdichte bei den erfindungsgemäßen Superabsorberschäumen bereits während der Herstellung erzeugt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn man als Monomere der oben beschriebenen Kompo-

10 nenten

(a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder deren Mischungen und

15 (c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer einsetzt.

Dennoch kann es wünschenswert sein, den Vernetzungsgrad des Schaumes nachträglich zu verändern. Um dieses Ziel zu erreichen, 20 kann man beispielsweise während der Polymerisation durch den Zusatz geeigneter Monomere in das Gel latente Vernetzungsstellen einbauen, die unter den Bedingungen der Schaumherstellung nicht zu Vernetzungsreaktionen führen, jedoch unter speziellen Bedingungen, die nachträglich angewandt werden können, z.B. durch 25 stark erhöhte Temperatur, in der Lage sind, weitere Vernetzungspunkte in der Gelstruktur zu bilden. Als Beispiele für solche Monomere kann der Einbau von Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen dienen, die bei höherer Temperatur, d.h. bei Temperaturen oberhalb von 150°C in der Lage sind, mit den Carboxyl- 30 gruppen in der Schaumstruktur zu reagieren. Geeignete Verbindungen, die latente Vernetzungsstellen aufweisen, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Monoacrylsäureester des Glycerins, Monoacrylate oder Monomethacrylate von Polyethylenglykolen mit mindestens 2 Ethylenglykoleinheiten, Monoacrylate oder Monometh- 35 acrylate von Polypropylenglykolen mit mindestens 2 Propylenglykoleinheiten und Monomethacrylate von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Glycerinmonomethacrylat.

40

Als weitere Möglichkeit einer homogenen Nachvernetzung bietet sich der nachträgliche Zusatz von Vernetzungsreagenzien an, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen aufweisen, die unter geeigneten Bedingungen in der Lage sind, z.B. beim Erhitzen 45 auf Temperaturen oberhalb von 70°C, mit den Säuregruppen des schaumförmigen Hydrogel zu reagieren. In diesem Falle ist es auch möglich, gesteuert über die Eindringtiefe des Vernetzers, eine

## 22

Modifikation der inhomogenen Vernetzungsdichte zu erreichen. Geeignete Vernetzer bilden mit den Carboxylgruppen der Polymermatrix kovalente oder ionische Bindungen. Geeignete Vernetzungsmittel sind Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen der gleichen oder unterschiedlicher Art aufweisen, z.B. Hydroxy-, Amino-, quaternäre Ammonium-, Isocyanato-, Epoxi-, Aziridino-, Ester- oder Amidgruppen. Bevorzugte Nachvernetzungsmittel sind Polyalkohole wie Glycerin oder Bisepoxide. Das Auftragen der Vernetzungsmittel auf das geschäumte Material kann beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder durch Gasphasenabscheidung erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Superabsorberschäume haben beispielsweise eine Dichte von  $10^{-3}$  bis 0,9, vorzugsweise 0,05 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte von Superabsorberschäumen wird gravimetrisch bestimmt. Aus einer gleichmäßigen Schaumschicht mit einer definierten Dicke zwischen 3 und 5 mm schneidet man beispielsweise mit einem scharfen Messer Quadrate mit einer Seitenlänge von 5 cm aus. Diese Proben werden gewogen und das erhaltene Gewicht durch das aus den Maßen errechnete Volumen dividiert.

Um die aus dem schaumförmigen Superabsorber extrahierbaren Anteile zu bestimmen, wird eine getrocknete und gemahlene Schaumprobe in einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung dispergiert und die Dispersion 1 Stunde gerührt. Danach filtriert man das schaumförmige Material ab und bestimmt die Menge des extrahierten Anteils im Filtrat titrimetrisch.

Die Aufnahmekapazität des schaumförmigen Superabsorbers an Wasser pro Gramm Superabsorber wird an Schaumstücken bestimmt, die eine Dicke von 3 mm haben und jeweils 1 g wiegen. Die Prüfung der Retention erfolgt hierbei nach dem sogenannten Teebeuteltest. Als Flüssigkeit dient dabei eine 0,9 %ige Kochsalzlösung. 1 g des schaumförmigen Materials wird in einen Teebeutel gefüllt, der dann verschlossen wird. Dabei ist darauf zu achten, daß der Teebeutel genügend Raum zum vollständigen Ausquellen bietet. Der Teebeutel wird danach eine bestimmte Zeit lang in die Flüssigkeit eingetaucht und nach einer Abtropfdauer von 10 Minuten zurückgewogen. Für die Berechnung der Absorptionskapazität muß ein Blindversuch durchgeführt werden, bei dem ein Teebeutel ohne schaumförmigen Superabsorber in die Lösung eingetaucht und das Gewicht des Teebeutels nach der oben angegebenen Abtropfdauer von 10 Minuten bestimmt wird. Die Aufnahmekapazität ergibt sich dann aus folgender Gleichung (1):



$$\begin{array}{l}
 \text{Gewicht des Teebeutels mit Superabsorberschaum -} \\
 \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch} \\
 5 \quad \text{Aufnahmekapazität} = \frac{\quad}{\text{Gewicht des eingewogenen Superabsorberschaums}} \quad (1)
 \end{array}$$

Die Retention wird folgendermaßen ermittelt:

- 10 Gleiche Vorgehensweise wie oben, nur wird anstelle des Abtropfens der Teebeutel 3 min in einer Zentrifuge mit einer Beschleunigung von 250 g geschleudert. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung (2):

$$\begin{array}{l}
 15 \quad \text{Gewicht des Teebeutels nach dem Schleudern -} \\
 \quad \text{Gewicht des Teebeutels im Blindversuch} \\
 \text{Retention} = \frac{\quad}{\text{Gewicht des eingewogenen Gewichts des Superabsorberschaums}} \quad (2)
 \end{array}$$

- 20 Die Aufnahmegeschwindigkeit (Absorption Speed, im folgenden mit AS bezeichnet) wurde dadurch ermittelt, daß man aus gleichmäßig 3 mm dicken Schaumschichten rechteckige Proben mit einem Gewicht von 1 g mit Hilfe eines scharfen Messers ausschnitt. Diese Proben
- 25 wurden in einer Petrischale mit 20 g synthetischem Urin übergossen. Mit Hilfe einer Stoppuhr wurde die Zeit ermittelt, die der Schaumstoff benötigte, um den synthetischen Urin vollständig aufzunehmen. Die Aufnahmegeschwindigkeit (AS) in g/g·sec errechnet sich aus folgender Gleichung (3):

$$\begin{array}{l}
 30 \quad AS = 20 \text{ g} / [1 \text{ g} \cdot \text{gemessene Zeit (in sec)}] \quad (3)
 \end{array}$$

- Ferner wird bei diesem Test die Gleichmäßigkeit der Flüssigkeitsaufnahme nach einer 6-stufigen Notenskala bewertet. Die Noten 1-6
- 35 haben folgende Bedeutung:

- 1: Der Schaum quillt von Anfang an homogen.
- 2: Der Schaum quillt nach wenigen Sekunden homogen.
- 3: Der Schaum quillt nach 30 sec homogen.
- 40 4: Der Schaum quillt die ganze Zeit inhomogen, aber nur ein kleiner Teil ist davon betroffen.
- 5: Der Schaum quillt die ganze Zeit inhomogen, aber ein wesentlicher Teil ist davon betroffen.
- 6: Der Schaum quillt die ganze Zeit nur an der Oberfläche.

- 45 Rezeptur für synthetischen Urin:

in 1 l destilliertem Wasser werden die folgenden Salze gelöst:

- 2,00 g KCl
- 2,00 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 5 0,85 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 0,15 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- 0,19 g CaCl<sub>2</sub>
- 0,23 g MgCl<sub>2</sub>

10 Die eingesetzten Salze müssen wasserfrei sein.

Stabilität des Schaums im gequollenen Zustand

Anhand der in obigem Test erhaltenen Proben wurde die Stabilität  
15 des ausgequollenen Materials nach einer 4-stufigen Notenskala bewertet. Die Noten 1-4 bedeuten dabei:

- 20 1: Der Schaum kann unversehrt aus der Petrischale genommen werden und kann um 180° gebogen werden, ohne daß er reißt.
- 2: Der Schaum kann unversehrt aus der Petrischale genommen werden.
- 3: Der Schaum reißt beim herausnehmen aus der Petrischale.
- 25 4: Der Schaum zerfällt zu einem unzusammenhängenden Gelhaufen.

Die oben beschriebenen wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate können für sämtliche Zwecke verwendet werden, für die die in der Literatur beschriebenen schaumförmigen  
30 Superabsorber eingesetzt werden. Sie werden z.B. in Sanitärartikeln, die zur Adsorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden und in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden verwendet. Sie eignen sich beispielsweise als wasserabsorbierender Bestandteil in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln. Sie können  
35 in Form von Verbundmaterialien eingesetzt werden. Schaumförmige Superabsorber können außerdem als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial verwendet werden. Spezielle Ausgestaltungen von Gegenständen, die schaumförmige Superabsorber enthalten, werden beispielsweise ausführlich in der WO-A-94/22502 beschrieben. Die schaumförmigen Superabsorber eignen sich außerdem zur Entwässerung von  
40 Schlämmen, zum Eindicken wäßriger Lacke, z.B. für die Entsorgung von Restmengen nicht verbrauchter wäßriger Lacke oder Farben, indem man z.B. pulverförmige schaumförmige Superabsorber zu  
45 wäßrigen Lackresten zugibt, bis eine Verfestigung eintritt. Die schaumförmigen, wasserabsorbierenden, vernetzten Polymerisate können außerdem zur Entwässerung von wasserhaltigen Ölen

verwendet werden. Sie können beispielsweise in Form eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 µm bis 5 mm bei den oben beschriebenen Anwendungen eingesetzt werden.

- 5 Die oben beschriebenen Schäume können aufgrund ihrer Eigenschaften verschiedene Funktionen in Hygieneartikeln bei der Speicherung von Körperflüssigkeiten erfüllen:

- Akquisition
- 10 - Distribution und/oder
- Speicherung

Die Speicherung von Körperflüssigkeiten wird von den Schäumen vollständig übernommen, während für die Funktionen Akquisition  
15 und Distribution gegebenenfalls weitere Bestandteile wie high loft-Nonwovens, Polypropylen-Vliese, Polyester-Vliese oder chemisch modifizierte Zellstoffe unterstützend als Schicht auf den Schäumen Verwendung finden können.

- 20 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

#### Beispiele

#### 25 Beispiel 1:

In einem Becherglas werden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

- 30 224,23 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser
- 49,68 g Wasser
- 21,36 g Acrylsäure
- 3,15 g Additionsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol
- 35 1,58 g Pentan
- 1,05 g Triacrylsäureester eines mit 20 Ethylenoxid veretherten Glycerins
- 0,53-g 1,4-Butandioldiacrylat

- 40 Die erhaltene homogene Mischung wird in einen 2l-Kolben eingefüllt, in den von unten her Argon eingeleitet wird. In den Kolben sind zwei Schneebesen eingesetzt, die mit jeweils einem Rührer der Firma Janke & Kunkel Typ RW 20 DZM verbunden sind. Der Argonstrom wird so eingestellt, daß er mit einer Geschwindigkeit von  
45 80 l/Stunde durch die Reaktionsmischung perlt. Die beiden Rührer werden zunächst auf eine Drehzahl von 60 UpM eingestellt. Zu der Reaktionsmischung werden 45,00 g feingemahlener Superabsorber

## 26

- (Partikelgröße < 100 µm) gegeben und homogen untergemischt. Die freie Öffnung des Kolbens wird fast vollständig mit Parafilm abgedichtet und die Rührerdrehzahl auf 1000 Upm eingestellt. Die Mischung wird bei dieser Drehzahl für 20 min aufgeschlagen. 5 min vor Ende des Aufschlagens werden 11,9 g einer 3 %igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in den Kolben gegeben. Nach Ende der Aufschlagperiode wird ein feinzelliger, gut fließfähiger Schlagschaum erhalten.
- 10 Der Schaum wird in eine teflonbeschichtete Aluminiumform (Breite 10 cm, Länge 20 cm) mit 3 mm hohem Rand gefüllt und bei einer Heizplattentemperatur von 125°C auf einer konventionellen Heizplatte (Ceran 500) für 6 min polymerisiert, während er gleichzeitig von der anderen Seite her mit einem UV-Strahler (UV 1000 der
- 15 Firma Höhnle) bestrahlt wird.

- Die erhaltene Schaumschicht wird in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet. Ein Teil der vollständig getrockneten Probe wird für die Bestimmung der extrahierbaren Anteile
- 20 pulverisiert. Der übrige Teil wird mit destilliertem Wasser auf einen Wassergehalt von 25 % eingestellt, wobei der angefeuchtete Schaum zur Äquilibrierung über Nacht in einer verschlossenen Polyethylen tüte gelagert wird.
- 25 Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Beispiel 2:**

- Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 3 mm zwischen zwei teflonbeschichteten Aluminiumplatten, die auf eine Temperatur von 120°C aufgeheizt werden, 6 min auspolymerisiert wird.
- 30

- Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 35

**Beispiel 3:**

- Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 3 mm auf einer Glasplatte aufgera-
- 40 kelt wird. Die Schaumprobe wird synchron von beiden Seiten für 4 min mit zwei UV-Strahlern, wie sie im Beispiel 1 verwendet wurden, bestrahlt.

- Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
- 45

**Beispiel 4:**

Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 2 mm aufgetragen wird.

5

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Beispiel 5:**

- 10 Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 4 mm aufgetragen wird.

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**15 Beispiel 6:**

Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 6 mm aufgetragen wird.

- 20 Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Beispiel 7:**

- 25 In einem Schraubdeckelglas werden über Nacht auf einem Rollstuhl die folgenden Komponenten homogen vermischt:

- 224,23 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser  
21,36 g Acrylsäure  
30 1,10 g Trimethylolpropantriacyrat  
4,20 g Na-Salz eines C<sub>13/15</sub>-Oxoalkoholschwefelsäure-  
halbesters  
1,10 g Natroxol 250 H4 BR (Hydroxyethylcellulose der Fa.  
Aqualon GmbH und Co. KG)

35

100 g der obigen Mischung werden in einer Küchenmaschine mit zwei Schlagbesen (Fa. Bosch) auf Rührstufe 4 unter CO<sub>2</sub> zu einem Schaum aufgeschlagen. Anschließend werden 4,00 g einer 3 %igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 5 g

- 40 Pentan zugegeben und weitere 5 min gerührt. Man erhält einen feinzelligen, gut fließfähigen Schlagschaum.

Die weitere Vorgehensweise entspricht Beispiel 1.

- 45 Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Vergleichsbeispiel 1:**

Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der 3 mm hohe Schaum nunmehr durch einseitiges Erhitzen auf einer konventionellen Heizplatte bei einer Heizplattentemperatur von 125°C für 6 min polymerisiert wird.

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**10 Vergleichsbeispiel 2:**

Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr bei einer Schichtdicke von 3 mm mit dem oben beschriebenen UV-Strahler 6 min einseitig bestrahlt wird.

15

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Vergleichsbeispiel 3:**

20 Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr in einer Schichtdicke von 3 mm in einen rechteckigen Behälter aus Polypropylen (Breite 20 cm, Länge 20 cm) gefüllt und 5 min in einem Mikrowellenherd mit einer Leistung von 2250 W polymerisiert wird.

25

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Vergleichsbeispiel 4:**

30 Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr bei einer Schichtdicke von 3 mm einseitig mit einer Infrarotlampe der Leistung 60W 8 min bestrahlt wird.

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

35

**Vergleichsbeispiel 5:**

Man wiederholt Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß der Schaum nunmehr von einer Seite 6 min beheizt und von der anderen Seite mit der Infrarotlampe obigen Typs bestrahlt wird.

40

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

45

**Vergleichsbeispiel 6:**

Man wiederholt Beispiel 5 mit der Ausnahme, daß der Schaum 6 min durch die Glasplatte hindurch mit dem in Beispiel 1 beschriebenen UV-Strahler bestrahlt wird, während er gleichzeitig von der offenen Seite her mit der oben beschriebenen Infrarotlampe bestrahlt wird.

Die erhaltenen Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume

Beispiel Nr.	Aussehen der Schaumschicht	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Aufnahme <sup>a)</sup> [g/g]	Retention <sup>b)</sup> [g/g]	Extra- hierbare Anteile [%]	AS <sup>c)</sup> [g/g sec]
1	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.52	23.5	10.1	9.0	0.91
2	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.48	24.1	10.3	8.0	0.80
3	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.53	22.8	9.8	9.3	0.95
4	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.46	23.3	9.7	11.1	1.24
5	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.49	21.8	9.5	10.4	0.89
6	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.51	23.6	10.2	9.2	0.77
7	beidseitig gleichmäßige, offenzellige Schaumstruktur, keine unpolymersierten Schaumreste	0.49	23.4	10.5	9.2	1.35

a) Aufnahmekapazität bestimmt gemäß Gleichung (1)

b) Retention bestimmt gemäß Gleichung (2)

c) Aufnahmegeschwindigkeit bestimmt gemäß Gleichung (3)



**Tabelle 2:** Eigenschaften von nicht-erfindungsgemäßen Schäumen

Beispiel Nr.	Aussehen der Schaulschicht	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Aufnahme <sup>a)</sup> [g/g]	Retention <sup>b)</sup> [g/g]	Extra- hierbare Anteile [%]	AS <sup>c)</sup> [g/g sec]
1	starke Hautbildung auf der nichtbeheizten Seite, schwache Hautbildung auf der beheizten Seite	0.55	23.5	10.4	9.3	<0.06
2	offenzellige Schaulschicht auf der bestrahlten Seite, nichtpolymerisierte Reste auf der nicht bestrahlten Seite	0.46	21.8	9.2	15.8	1.18
3	mehrere zwischen 1 und 3 cm durchmessende Löcher mit nicht polymerisiertem Schaum	0.49	21.6	8.9	0.49	-
4	sehr starke Hautbildung auf der mit Infrarot bestrahlten Seite, geringfügig nichtpolymerisierte Schaumreste auf der nichtbestrahlten Seite	0.53	22.8	9.0	14.3	0.14
5	sehr starke Hautbildung auf der Infrarot bestrahlten Seite, offenzellig auf der kontaktbeheizten Seite	0.55	23.6	10.1	10.2	0.15
6	sehr starke Hautbildung auf der Infrarot bestrahlten Seite, offenzellig auf der UV-beheizten Seite	0.56	22.9	9.8	9.5	0.18

a) Aufnahmekapazität bestimmt gemäß Gleichung (1)

b) Retention bestimmt gemäß Gleichung (2)

c) Aufnahmegeschwindigkeit bestimmt gemäß Gleichung (3)

## Patentansprüche

1. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch
- (I) Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die
- 10 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte  
Monomere, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert  
sind,
- (b) gegebenenfalls andere monoethylenisch ungesättigte  
15 Monomere,
- (c) Vernetzer,
- (d) Initiatoren,
- 20 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
- (f) gegebenenfalls mindestens einen Lösevermittler und
- 25 (g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Poly-  
merisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbilder
- enthält, wobei das Schäumen durch Dispergieren von feinen  
Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases erfolgt,  
und
- 30 (II) Polymerisieren der geschäumten Mischung unter Bildung  
eines schaumförmigen Hydrogels und gegebenenfalls Ein-  
stellen des Wassergehalts des schaumförmigen Polymerisats  
auf 1 bis 60 Gew.-%.
- 35 2. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate  
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polyme-  
risierbare wäßrige Mischung einsetzt, die als
- 40 (a) Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte  
Monomere, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind,
- 45

## 33

- 5 (b) C<sub>2</sub>- bis C<sub>25</sub>-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen C<sub>2</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkoholen, Polyethylenglykol- oder Polypropylen-glykolmonoester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, Vinylester von mindestens 4 C-Atome enthaltenden gesättigten Carbonsäuren, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, alkyl-substituierte Styrole, Hydroxyalkylester von mono-ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, N-Vinyl-lactame, N-Vinylimidazole mit 5 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze und Quarternierungsprodukte, basische Ester oder Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren sowie deren Salze und Quarternierungsprodukte.
- 10
- 15 enthält.
3. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare, wäßrige Mischung aus
- 20
- (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zumindestens 50 Mol% neutralisiert sind, und
- 25
- (b) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer verwendet.
4. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 10 Gew.-% eines externen Weichmachers aus der Gruppe Polyole, Polyalkylenglykole und der kationischen Tenside enthalten.
- 30
- 35 5. Wasserabsorbierende, schaumförmige, vernetzte Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Oberfläche nachvernetzt ist, indem man die schaumförmigen, vernetzten Polymerisate mit mindestens 2 reaktive Gruppen aufweisenden Vernetzungsreagenzien imprägniert, die beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 70°C mit den im Hydrogel enthaltenen Säuregruppen reagieren.
- 40
6. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare wäßrige Mischung aus
- 45

## 34

- (a) Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind,
- 5 (b) gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) Vernetzer,
- (d) gegebenenfalls mindestens einem Polymerisationinitiator,
- 10 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einem Tensid,
- (f) gegebenenfalls mindestens einem Lösevermittler und
- 15 (g) gegebenenfalls Verdickern, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsreglern, Füllstoffen und/oder Zellkeimbildnern
- in einer ersten Verfahrensstufe durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases schäumt und
- 20 den so erhaltenen Schaum in einer zweiten Verfahrensstufe unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels polymerisiert, wobei die Polymerisation dadurch eingeleitet wird, daß man eine Schicht der geschäumten Mischung beidflächig mit Wärme behandelt und/oder mit Licht bestrahlt und gegebenenfalls den
- 25 Wassergehalt des schaumförmigen Polymers auf 1 bis 60 Gew.-% einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Teilfläche der Mischung mit Wärme behandelt und die gegen-
- 30 überliegende Teilfläche mit Licht bestrahlt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung durch Kontaktbeheizung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50 bis 200°C erfolgt.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit Licht aus dem UV/VIS-Bereich erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die beidseitige Behandlung simultan oder in beliebiger zeitlicher Abfolge sequenziell erfolgt.
- 40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere
- 45

## 35

- (a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder deren Mischungen, und
- (c) eine Mischung aus mindestens einem wasserlöslichen und  
5       mindestens einem wasserunlöslichen Vernetzer verwendet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Vernetzer (c) Acrylsäure- und Methacrylsäureester von mindestens zweiwertigen  
10       Alkoholen oder Methylenbisacrylamid verwendet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tenside (e) Additionsprodukte von  
15       Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole einsetzt, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tenside (e) Alkalimetall- oder  
20       Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren oder von Alkylphenothersulfaten verwendet.
- 25       15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tenside (c) Quarternierungsprodukte von tert. Aminen oder Aminestern einsetzt, die mindestens einen C<sub>10</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkylrest enthalten.
- 30       16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische oder natürliche Polymere verwendet.
- 35       17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdicker pulverförmige Superabsorber verwendet.
- 40       18. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisatoren für die geschäumten wäßrigen Mischungen aliphatische Kohlenwasserstoffe einsetzt, deren Siedetemperatur oberhalb der Temperatur der wäßrigen Mischung während des Schäumens liegt.
- 45       19. Verwendung der wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 oder erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 6 bis 18 in Sanitärarti-

## 36

keln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff und als Verpackungsmaterial.

5

20. Verwendung der wasserabsorbierenden, schaumförmigen, vernetzten Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 oder erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 6 bis 18 in Form eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150  $\mu\text{m}$  bis 5 mm in Sanitärartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel und als Bodenersatzstoff zum Kultivieren von Pflanzen.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 97/00962

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J9/30 C08L33/02 A61L15/00 C08F220/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08L A61L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 18 818 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12 January 1995 cited in the application see claims; examples	1
E	DE 195 40 951 A (BASF AG) 7 May 1997 see the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1997

Date of mailing of the international search report

18. 07. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 97/00962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4418818 A	12-01-95	AU 7383894 A	06-02-95
		BR 9406938 A	10-09-96
		CA 2166779 A	19-01-95
		WO 9502002 A	19-01-95
		EP 0707603 A	24-04-96
		ES 2087840 T	01-08-96
		FI 960083 A	08-01-96
		HU 74317 A	30-12-96
		JP 8509521 T	08-10-96
-----			
DE 19540951 A	07-05-97	WO 9717397 A	15-05-97
-----			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00962

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08J9/30 C08L33/02 A61L15/00 C08F220/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C08L A61L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 18 818 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 12. Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1
E	DE 195 40 951 A (BASF AG) 7. Mai 1997 siehe das ganze Dokument	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 1997

Abendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 07. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/00962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4418818 A	12-01-95	AU 7383894 A	06-02-95
		BR 9406938 A	10-09-96
		CA 2166779 A	19-01-95
		WO 9502002 A	19-01-95
		EP 0707603 A	24-04-96
		ES 2087840 T	01-08-96
		FI 960083 A	08-01-96
		HU 74317 A	30-12-96
		JP 8509521 T	08-10-96
-----			
DE 19540951 A	07-05-97	WO 9717397 A	15-05-97
-----			